

含能材料译丛

Advances in Quantum Chemistry: Energetic Materials

量子化学在含能材料中的应用新进展

[美] John R. Sabin Erkki Brändas 主编

居学海 周素芹 梅争 译



国防工业出版社
National Defense Industry Press



装备科技译著出版基金

含能材料译丛

量子化学在含能材料 中的应用新进展

Advances in Quantum Chemistry: Energetic Materials

[美] John R. Sabin Erkki Brändas 主编

居学海 周素芹 梅 争 译

国防工业出版社

· 北京 ·

著作权合同登记 图字:军-2016-077号

图书在版编目(CIP)数据

量子化学在含能材料中的应用/(美)约翰·R. 萨宾(John R. Sabin),
(美)厄基·布兰德斯(Erkki Brandas)主编;居学海,周素芹,梅争译.
—北京:国防工业出版社,2017.8

书名原文:Advances in Quantum Chemistry: Energetic Materials

ISBN 978-7-118-11313-6

I. ①量… II. ①约… ②厄… ③居… ④周… ⑤梅…
III. ①量子化学-应用-功能材料-研究 IV. ①O641 ②TB34

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第166862号

This edition of *Advances in Quantum Chemistry: Energetic Materials* by John R. Sabin and Erkki Brändas is published by arrangement with Elsevier Inc., a Delaware corporation having its principal place of business at 360 Park Avenue South, New York, NY 100010, USA

本书简体中文版由 Elsevier Inc. 授权国防工业出版社独家出版发行。

版权所有,侵权必究。

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

腾飞印务有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 710×1000 1/16 印张 15 1/4 字数 278 千字

2017年8月第1版第1次印刷 印数 1—2000册 定价 98.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

译者序

近两年来,国防工业出版社相继出版一系列对国防科技和武器装备基础研究有较大参考价值的译著,旨在促进和推动我国国防工业基础研究跨越式发展。本译著即为此系列出版物之一。

含能材料的研究不仅涉及高温高压极端条件,而且涉及激发态和快速化学过程。此外,反应过程所产生的中间体寿命极短,对实验研究提出巨大挑战。为此,理论研究与实验研究的融合,在含能材料领域显得尤其重要。20世纪末和21世纪初量子力学及其计算方法的发展,计算机硬件资源的快速提升,使得应用量子化学的研究范围和研究对象已越来越实际。量子化学在含能材料领域的应用前景越来越广阔。量子化学由最初的解释实验现象,发展到预测未知体系性质,从而实现含能材料的高通量筛选,缩短研发周期和研究费用。可以预料,量子化学对开发新型含能材料将发挥明显的、不可替代的作用。但是理论模拟不能代替实验工作,没有实验基础就不可能建立合理的计算模型。可靠的实验数据是检验模拟模型正确性的唯一依据。此外,模拟的关键问题是从复杂的宏观现象中抽象出合理的模型。只有充分了解研究对象的实验背景并从中受到启发,才能建立合理的模型并加以简化。模拟和实验是相辅相成、缺一不可的研究手段,两者的结合将极大地促进含能材料的发展。本译著以含能材料的热点难题为切入点,从理论上阐明和预测含能材料所涉及的化学过程与性质,实属量子化学在含能材料领域的应用典范。

衷心地感谢中国兵器首席专家、西安近代化学研究所赵凤起研究员对编译本书的热情鼓励和大力支持。感谢国防工业出版社肖志力总编给予的关心和帮助。本书得到国防工业出版社装备科技译著出版基金的资助;课题组硕士研究生王欢、颜雯和孟洲渔协助图表和参考文献编排工作,在此一并深表感谢。

由于译者水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,敬请读者批评指正。

居学海

2017年1月于南京理工大学

原 书 前 言

我们很高兴推出含能材料的量子化学新进展这一主题卷。这类材料被引发后产生分解并释放大量不同类型的能量,例如,热、光和碎片动能。因而被广泛用于炸药、点火装置、推进剂和烟火剂。最近,人们用含能材料来讨论能量贮存机理。了解这些体系的电子结构和分解机理,对其设计和应用十分必要。因此,本卷介绍该领域专家对这些要点问题的精确描述。

此卷为 10 年前 Peter Politzer 和 Jane S. Murray 出版的理论与计算化学的两卷系列的延续,内容包含一些从那之后又发现的新知识。

John R. Sabin

目 录

第 1 章 爆轰性能与感度:寻求二者平衡	1
1.1 难得的共存	1
1.2 预测爆轰性能	2
1.3 预测感度	4
1.4 与感度相关的一些概念	7
1.4.1 引发键	7
1.4.2 分子静电势	8
1.4.3 晶格里自由空间	12
1.5 探索炸药感度与性能平衡	13
1.5.1 分子结构 N/C 比值	14
1.5.2 平面分子	14
1.5.3 氨基取代物	15
1.5.4 评论	16
致谢	16
参考文献	16
第 2 章 含能材料储存的能量释放	25
2.1 绪论	25
2.2 常用的理论方法	31
2.2.1 锥形交叉点	32
2.3 含能材料受激分解反应机理	33
2.3.1 硝胺类分子(DMNA、RDX、HMX、CL20)	33
2.3.2 呋咱	39
2.3.3 四嗪和 <i>N</i> -氧化四嗪含能材料分子 (DAATO、ACTO 和 DATO)	42
2.3.4 PETN[$C(CH_2ONO_2)_4$]	44
2.3.5 咪唑:一硝基和二硝基	47

2.4 未来趋势,新体系,结论	50
致谢	51
参考文献	52

第3章 含能材料的量子化学模拟:由缺陷、形变和电子

激发引发的化学反应	56
3.1 引言	56
3.2 方法	58
3.2.1 分子计算	58
3.2.2 化学动力学	58
3.2.3 周期性计算	59
3.2.4 嵌入簇计算	60
3.3 气态分子的分解:从量子化学模拟获得机理和动力学	61
3.3.1 硝酸胺类: β -HMX 研究	61
3.3.2 硝酸酯:PETN 研究	65
3.3.3 新型硝基芳香烃:BNFF 衍生物研究	71
3.3.4 硝基分子分解的总趋势	80
3.4 电荷态和激发态:物理学新挑战	80
3.4.1 激发的、带电的 DADNE 分子分解机理	80
3.4.2 模拟电子和空穴极化子	83
3.5 凝聚态含能材料的化学反应:不确定性与思考	87
3.5.1 DADNE 和 TATB 晶体中剪切应变	87
3.5.2 理想和变形的 DADNE 与 TATB 早期分解的自催化	90
3.5.3 再探热点概念	92
3.5.4 缺陷的影响:空位、空隙和表面	94
3.5.5 极性表面:表面导电性的起源	97
3.6 结论和展望	101
致谢	101
参考文献	101

第4章 分子几何的介稳定状态是增加能量储存的一种方式

4.1 前言	114
4.2 理论发展	116

4.3 寻求 HEDM 的预测理论	119
4.3.1 四面体 N_4	120
4.3.2 五唑阴离子(N_5^-)	121
4.3.3 N_5^+ 与 N_3^- 和 N_5^- 所形成的盐($N_5^+ N_3^-$, $N_5^+ N_5^-$)	124
4.3.4 其他候选物	125
4.4 未来前景	127
致谢	128
参考文献	129
第 5 章 量子力学为基础的含能材料多尺度建模与模拟	133
5.1 前言	133
5.2 使用量子力学方法研究含能材料	135
5.2.1 量子力学方法的从头算波函数	135
5.2.2 半经验量子方法	137
5.2.3 密度泛函理论	138
5.2.4 单粒子方程自洽解的线性标度	141
5.3 量子力学方法在尺度扩展的应用	142
5.3.1 凝聚态含能材料量子力学计算的完全求解	143
5.3.2 单组分 EM 的量子力学势场	145
5.3.3 复合含能材料的 QM 力场	147
5.3.4 基于量子力学的粗粒原子化模型用于介观层次模拟	152
5.3.5 多分辨率方法	154
5.4 其他挑战和未来发展途径	156
参考文献	157
第 6 章 高温高压下含能材料反应性	173
6.1 前言	173
6.2 极端条件下的化学性质模拟方法	174
6.3 HMX 化学性质	180
6.4 TATB 化学性质	185
6.5 结论	193
致谢	193
参考文献	193

第7章 肼和 N_2O_4 自燃点火关键步骤的从头算化学动力学研究	199
7.1 前言	199
7.2 计算方法	200
7.2.1 从头算分子轨道理论计算	200
7.2.2 速率常数计算	202
7.3 结果与讨论	203
7.3.1 N_2H_4 和 N_2H_3 的单分子分解	203
7.3.2 N_2O_4 和 ONONO_2 的单分子反应	207
7.3.3 N_2H_4 与 NO_2 、 NO_3 和 N_2O_4 异构体的反应	208
7.3.4 N_2H_3 与 NO_2 和 N_2O_4 的反应	216
7.3.5 $\text{N}_2\text{H}_3\text{O}$ 的单分子分解	220
7.3.6 N_2H_2 与 NO_2 、 N_2O_4 和 OH 的反应	225
7.3.7 热化学	231
7.4 结论	231
致谢	234
参考文献	235

第1章 爆轰性能与感度:寻求二者平衡

Peter Politzer¹, Jane S. Murray

(Department of Chemistry, University of New Orleans, New Orleans, Louisiana, USA.

¹Corresponding author; e-mail address: ppolitze@uno.edu)

摘要:设计新型炸药,关键是在其两个内在矛盾的目标中寻求最佳平衡:高爆轰性能和避免意外引发的低感度。不难理解,爆轰性能是炸药的决定性因素,也有办法定量预测,并具有令人满意的可靠性。对炸药感度的考察比较复杂。但是,在鉴别一些因素方面已取得进展。相应地,提出一系列结构特征作为炸药高爆轰性能和低感度的指导方针。

1.1 难得的共存

一种炸药化合物本质上就是亚稳定的。在高温高压下,输入相对较小的能量就能引发其极快(自传播)分解,产生气体产物(爆轰)^[1-5]。“Sensitivity”一词指炸药对外界引发很敏感,特别地,炸药很容易受偶然的、意外的刺激而爆炸。例如,挤压、振动、热、摩擦、火星等都能使其发生爆炸。

炸药领域的长期目标是设计出既具有高爆轰性能又具有低感度的炸药。这是一个巨大的挑战,因为目标是矛盾的,即炸药的高爆轰性能和低感度是冲突的,往往不能同时兼顾。事实上,一直在寻求二者的最佳平衡。当然,其他的一些重要因素在评估炸药时也应考虑,如合成的难度、成本、加工性能等。这些问题在本章中不予讨论。

本章主要想尽力设计出兼有高爆轰性能和低感度的新型炸药。这要求:充分理解制约爆轰性能和感度的因素;候选化合物达到每一个预期要求完好程度的评估手段。在制备所设计的炸药之前应获得后者(即第二个要求)。如下文所见,炸药的高爆轰性能在很大程度上比低感度更容易实现。

1.2 预测爆轰性能

评价炸药性能的两个关键指标是爆速(D)和爆压(P)。爆速是指表征爆炸冲击波的稳定速度,爆压是爆炸冲击后的稳定压力^[1-5]。爆速和爆压均高是最理想的。

实验能够测定爆速爆压^[6-10]。然而,本文我们感兴趣的是尚未制备的炸药候选物,其爆速和爆压能够由参数化的计算机代码预测,常用的软件有 RUBY^[11]、TIGER^[12]、BKW^[13]、EXPLO5^[14]、CHEETAH^[15]、ZMWNI^[16]等,或者用不同的半经验程序进行预测^[17-21]。在设计新型炸药化合物时,对于爆速和爆压的预测特别有用的是 Kamlet - Jacobs 方程^[17]。由 Kamlet - Jacobs 方程计算出的爆速爆压与其实验值一样准确可靠^[17,18,21,22],更为重要的是,此方程能够明确地确定爆速爆压的4个首要因素。

Kamlet - Jacobs 方程,即式(1.1)和式(1.2),适用于含 C、H、N、O 化合物^[17]。方程给出了爆速爆压的决定因素:每克炸药爆炸产生的气体摩尔数(N);平均摩尔质量(M_{ave} ,单位:g/mol);释放的热量, $Q = -\Delta H$, ΔH 是爆轰反应的焓变, Q 是每克炸药释放的热量;填装药的密度(d ,单位:g/cm³),即

$$D(\text{km/s}) = 1.01 [N^{0.5} M_{\text{ave}}^{0.25} Q^{0.25} (1 + 1.30d)] \quad (1.1)$$

$$P(\text{kbar}) = 15.58 [NM_{\text{ave}}^{0.5} Q^{0.5} d^2] \quad (1.2)$$

为方便起见,定义一个参数 φ ,即

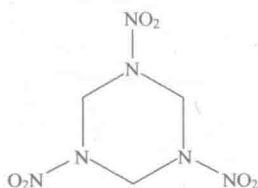
$$\varphi = NM_{\text{ave}}^{0.5} Q^{0.5} \quad (1.3)$$

则式(1.1)和式(1.2)变为

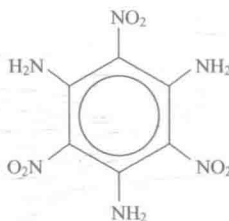
$$D(\text{km/s}) = 1.01 \varphi^{0.5} (1 + 1.30d) \quad (1.4)$$

$$P(\text{kbar}) = 15.58 \varphi d^2 \quad (1.5)$$

在式(1.1)和式(1.2)中密度 d 与其他变量相比,幂指数更高,表明密度是影响爆速爆压重要决定性因素,然而,相对而言有时又不是主要因素。例如, RDX(1) 填装密度为 1.80g/cm³ 时,其 $D = 8.754\text{km/s}$, $P = 347\text{kbar}$, 而 TATB(2) 填装的密度为 1.895 g/cm³, 其中 $D = 7.860\text{km/s}$, $P = 315\text{kbar}$ ^[13]。原因是 RDX 有更高的爆热值 Q ^[22]。



1, RDX



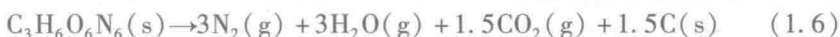
2, TATB

已发展一种预测含 C、H、N、O 化合物密度的计算方法^[23,24]。预测的结果通常用在式(1.1)和式(1.2)中的密度 d ,即使真实的装药密度低于纯晶体的密度。

式(1.1)和式(1.2)中的 N 和 M_{ave} 值由爆轰反应所产生的各种气体产物的数量决定。为了获得 Q ,需要爆轰反应的 ΔH , ΔH 可以根据产物与反应物的焓差计算获得,同时需要考虑各自的物理状态(固、液或气态)(对于炸药采用气相值会导致过高估算爆速和爆压^[22])。计算含 C、H、N、O 炸药的固相焓采用 Byrd 和 Rice 编写的程序^[25]。爆轰产物焓的实验值是能够获得的(如下)。一旦 ΔH 已知,那么, $Q = -\Delta H$ 。

估算 N 、 M_{ave} 和 Q 要明确知道或假定爆轰产物的组成。原则上,这些产物是很广泛的。即使最普通类型的炸药——仅由 C、H、N、O 元素组成,爆轰产物包括 H_2O 、 H_2 、 O_2 、 CO_2 、 CO 、 NH_3 、 CH_4 、 NO 、 N_2 和固体碳^[13]。此外,对于给定炸药,爆轰反应产物的相对数量随装药密度不同而变化。实际上,爆轰产物主要是 H_2O 、 N_2 、 CO_2 和/或者 CO 。还有,装药密度下降的结果主要是减少产物 CO_2/CO 的比率。

相应地,预测含 C、H、N、O 炸药爆轰产物有几套“规则”。Kamlet 和 Jacobs 建议:对于装药密度接近纯晶体的炸药,预测其爆轰产物为 N_2 、 H_2O 和 CO_2 ,炸药中氧原子首先存在于 H_2O 及 CO_2 中,过量的 C 以固体产物存在^[17]。RUBY^[17] 和 BKW^[13] 代码所计算的数据也支持这些结论。相反, Kistiakowsky - Wilson, 修改的 Kistiakowsky - Wilson 和 Springall - Roberts 规则更强调 CO 的产生,尽管不排除 CO_2 ^[3,27]。这样,对于 RDX(1), Kamlet - Jacobs 拟定其爆轰反应为



根据 Kistiakowsky - Wilson 规则,其爆轰反应为



如果关心气体产物的摩尔数,那么,式(1.6)和式(1.7)是显著不同的。但是,基于式(1.1)和式(1.2)计算的爆轰性能,式(1.6)和式(1.7)所描述的两组产物的结果非常相似。当装药密度为 $1.80\text{g}/\text{cm}^3$ ^[13], RDX 的生成焓为 $18.9\text{kJ}/\text{mol}$ 时^[25],有

$$\text{式(1.6): } D = 8.81\text{km/s}, P = 345\text{kbar}$$

$$\text{式(1.7): } D = 8.95\text{km/s}, P = 355\text{kbar}$$

为进行比较,在此装药密度下 RDX 的爆速和爆压的实验值为 $D = 8.754\text{km/s}$ 和 $P = 347\text{kbar}$ ^[13]。因此,由两组不同产物得到的爆轰性能相当一致,并与实验值相吻合。

式(1.6)中的产物包含 $1.5\text{mol CO}_2(\text{g})$ 和 $1.5\text{mol C}(\text{s})$,式(1.7)中这些由

3mol CO(g)所代替。为什么由式(1.1)和式(1.2)预测上面两个反应的爆速和爆压几乎相同呢?既然密度是不变的,则原因一定在于产物的 $NM_{\text{ave}}^{0.5}Q^{0.5}$,即 φ 值。这在之前已讨论^[22]。式(1.7)中有更多摩尔量的气体产物,使 N 更大;然而,由于CO的分子量比CO₂小,其 M_{ave} 比式(1.6)中的小。式(1.7)中的 Q 也小于式(1.6)中的,因为CO的生成焓(-26.42kcal/mol)绝对值远小于CO₂的生成焓绝对值(-94.05kcal/mol)^[26];C(s)的生成焓定义为0。既然在式(1.1)和式(1.2)中 N 的幂指数比 M_{ave} 和 Q 的大,这些数量的变化大部分被均衡(译者注:即相互抵消);上面两种反应的 φ 几乎相同,因此 D 、 P 也几乎相同。

确实已经证明,对给定炸药化合物,上面提到的4组爆轰产物规则根据式(1.1)和式(1.2)得到的 D 和 P 值非常相似^[28]。这些 D 和 P 值与实验值也很接近,因为与Kamlet-Jacobs规则相关联的式(1.1)和式(1.2)与实验非常一致^[17,18,21,22]。

对于给定炸药,式(1.4)和式(1.5)中 φ 接近常数,可作如下近似,即

$$D \sim d \quad (1.8)$$

$$P \sim d^2 \quad (1.9)$$

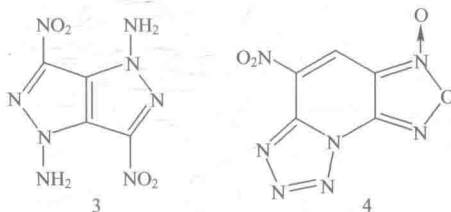
式(1.8)解释了对不同化合物为何 D 实验值仅与密度 d 呈线性相关,或与 d 呈平行关系^[13,29]。

总之,式(1.1)和式(1.2)确定了影响爆速和爆压的4个因素。对于那些还没有制备或者表征的炸药,提供了合理估算其爆速和爆压的方法。我们近期采用这些方程估算设计了几种新型炸药的爆速和爆压^[30,31,31a]。

1.3 预测感度

感度问题特别具有挑战性。对于各种不同类别的炸药化合物,至今还没有与Kamlet-Jacobs方程价值相当的公式出现。Kamlet-Jacobs方程既能剖析爆轰性能本质,又能以令人满意的精度做定量预测,但是没能给出判定感度的等式。

首先要认识到,不同的刺激都能引发意外的、有害的爆炸,如撞击、冲击、热、电火花、摩擦等。多种技术被用于测量炸药的这些意外爆炸的感度^[1,32-35]。不同类型刺激引发爆炸的感度之间彼此相关吗?有时是,但不是全部情况。对不同类型的炸药,Storm等确实得到令人满意的感度相关性,即实测冲击与撞击感度之间、实测冲击感度与热分解达到自持时的临界温度计算值之间的相关性^[35]。另外,作为实例,化合物3对撞击相当敏感,但对摩擦或火花不敏感^[36];化合物4对静电放电不敏感,对摩擦中等敏感,对撞击相当敏感^[37]。



感度类型中引用最广泛的是撞击,相应地,我们也将着重强调撞击感度,尽管冲击感度讨论及应用较多。撞击感度通常用一定质量(落锤)自由降落到炸药样品并测定 50% 次降落引发起爆时的落锤高度,这个高度记为 h_{50} ;在美国,广泛用 cm 单位作为感度的度量; h_{50} 越小,炸药越敏感。然而, h_{50} 大小与所用(落锤)质量有关,不幸的是,通常没有详细说明其质量。因此,很多研究人员想把 h_{50} 转变为撞击能垒作为感度的判据,把质量考虑进去,即

$$\text{撞击能垒} = mgh_{50} \quad (1.10)$$

式(1.10)中: m 是质量, g 是重力加速度。引发炸药反应的撞击能垒越小,炸药越敏感。对于常用的 2.5kg 质量, $h_{50} = 100\text{cm}$ 对应的撞击能垒 $= 24.5\text{J} = 24.5\text{N} \cdot \text{m}$ 。实际上,多数含 C、H、N、O 炸药的感度范围从非常敏感的 $h_{50} = 10\text{cm}$ (撞击能垒 $= 2.5\text{J}$),到相对不敏感的 $h_{50} = 300\text{cm}$ (撞击能垒 $= 74\text{J}$)^[35]。更多落高技术的详细描述能在其他文献中找到^[1,32,34,35]。

虽然这个程序的原理直截了当,但获得再现结果相当具有挑战性^[32,34]。主要问题是撞击感度极易受样品物理状态的影响——大小、形状、晶体硬度、表面粗糙度、纯度、晶格缺陷等^[38-41]。例如,撞击感度随着粒子尺寸的减小而显著降低。制备炸药样品的具体细节——晶化、纯化、研磨等能引起很大差别。例如,从一种多晶形固体变到另一形态^[42,43]以及从一种结晶技术到另一种^[44],其感度变化非常显著。

感度强烈依赖于物理因素已经引起一些怀疑——实测感度与分子/晶体固有性质之间是否存在有意义的相关性。这种怀疑似乎过度悲观。毕竟许多化学性质取决于物理条件,这也是引入标准态的原因。关于感度的测量,要特别注意保证:在固定的大气条件下,所采用的制备和测试程序应高度专一和高度一致^[34,45,46]。

虽然有时表现出悲观(译者注:怀疑感度对分子或晶体性质的依赖),但是已有事实报道撞击或冲击感度与分子或晶体的多种性质之间的相关性,如键能^[47,48]、键长^[42,49]、键的极性^[50]、带隙^[51,52]、静电势^[53,54]、原子电荷^[33,55-57]、爆热^[35,58]、NMR 化学位移^[33]、振动能转移速率^[59-61]、熔化热^[33]、氧平衡^[45,46]等。这些相关性通常局限于特定类型的化合物,如硝胺类化合物、硝基芳烃化合

物等。

这样的相关性也偶然具有讽刺地引起消极反响^[2,62],部分原因是这种关系建立在众多似乎迥然不同的性质之上。虽然这些基于计算得到的相关性为估算所设计的化合物提供有用预测,但所涉及性能总体范围太广以致不能提供制约感度的因素,这成为争论的焦点。

然而,必须认识到,相关性通常是有征兆的,也就是说,相关性反映了起因但没有直接揭示本质。研究表明,上面引用的相关性简单地反映“引发键”的重要性^[45,63]。“引发键”术语意指某些类型的键因外界刺激而输入能量后,特别有可能断裂进而引发放热和具有爆炸特征的自持分解。通常认为引发键包括硝基芳香化合物、硝基烷烃和硝基杂环化合物中的 C—NO₂、硝胺中的 N—NO₂、硝酸酯中的 O—NO₂以及有机叠氮化合物中的 N—N₂键等^[33,62-64]。然而,我们强调前面提到的键不是导致起爆的唯一机理,当然还有其他可能性^[33,45,46,62-65],如分子重排。对于那些发生其他反应的分子,像上面提到的感度与性能的关系式就不能正确预测其撞击感度。

我们将详细考虑上述引用的相关性如何反映引发键的断裂。感度与 C—NO₂和 N—NO₂的分解能^[47,48]和键长^[42,49]的相关性清楚地聚焦于相应的引发键是多么易于断裂的。业已进一步证明,C—NO₂和 N—NO₂键强度与 C—N 和 N—N 原子核之间区域的正静电势值成反比例变化^[65-68],正静电势产生的起因是电子向 NO₂氧原子移动。这也解释了感度不仅与静电势有关^[53,54],而且与 NO₂上的原子电荷^[33,55-57]、键的极性^[50]、NO₂上 N 的 NMR 化学位移^[33]等有关,所有这些性质都反映了 C—N 和 N—N 键区域的电荷分布。带隙的减小与导致 N—NO₂键断裂的电子激发相联系,这就说明了感度与带隙的相关性^[51,52]。爆炸的起始反应已与晶格振动能(来自外界刺激)相关联,晶格振动能转移到分子模式,并导致 C—NO₂和 N—NO₂键的断裂^[2,70],由此产生振动能转移速率与感度的关系^[59-61]。Zeman 曾用 Evans—Polanyi—Semenov 法分析爆热与分解活化能之间的关系^[71],对引发键断裂而言,其分解活化能对应于键离解能;这能够解释感度与爆热释放之间的关系^[33,58]。最后,高氧平衡,即高氧含量,意味着在爆炸反应中产生更多的 CO₂,从而导致高热量释放,正如第二部分和以前工作指出的^[22]。

这样,几乎所有引用的(可能全部)感度相关性能够合理地反映引发键在爆炸引发反应中的作用,尽管包括完全不同性质。然而,我们再次强调这些相关性仅能适用于构建该关系的特定化合物类型,并且仅当其中一个假设引发键的断裂对特定引发过程极为关键^[56,68]。后者不必成立,起始反应可以通过其他机理

进行^[33,45,46,62-68],如分子重排,和/或可能受结晶因素影响,这将在下面讨论。

已提及的不同类型相关性的有趣特征是,能过校正与感度有关的性质,并且用整个分子的全局性质作为校正因子,一些相关性能得到改善。例如,引发键能可被分为总分子能^[72,73]、爆热密度^[4]、每个共价键的爆热^[74]、每个原子的爆热^[75]。其他实例包括静电势与分子表面积之比和键长/分子量之比。

用 Arrhenius 动力学关系式, $v \sim \exp[-E_{\text{act}}/kT]$,校正了爆热的某些误差,式中 E_{act} 是活化能, T 是绝对温度, k 是玻耳兹曼常数。存在争论的是,用引发键能代替 E_{act} 以及假定热释放控制局部温度表明,感度的对数值随着键能与热释放的比率而变化^[4,74,75]。这个忽视了热容的作用,热容随着物质种类和温度的不同而改变。

这些校正过的相关性已取得了一些成功,正如前面提到的,尽管校正因子的多样性再次引起疑问:它们真的反映何种关系?事实上,有时没有这些校正因子亦能获得很好结果的事实完全表明,校正因子的大小对特定系列化合物极为相似^[67]。

1.4 与感度相关的一些概念

1.4.1 引发键

在第三部分讨论的不同相关性中,着重强调引发键概念。但有含糊之处。事实上,推测的引发键分解可能不是关键的起爆因素,有许多其他的可能^[62,76],包括硝基/异硝基的互变异构^[77-80]、呋咱/氧化呋咱的形成^[81,82]、硝基/亚硝酸酯异构化^[83]、杂环释放 N_2 ^[84,85] 等。

即使引发键断裂确实在起爆中起着关键作用,或许也有其他问题。因此, Kamlet 比较了两种系列的脂肪族硝基化合物,一种含 $C(NO_2)_3$,另一种含 $N-NO_2$ ^[45];对于含有相似氧平衡的化合物,前者较后者钝感。最初归因于 $C-NO_2$ 键通常比 $N-NO_2$ 键强的事实^[4,65,68,75]。然而,这两类化合物的一级分解活化能非常接近。明显的解释是: $C-NO_2$ 化合物分解时确实经历 $C-NO_2$ 键一级断裂;对于 $N-NO_2$ 化合物,仅在开始发生 $N-NO_2$ 键一级断裂,紧接着由最初产生的 NO_2 产物发生自催化反应^[45]。这样,比较这两种化合物分解的一级活化能是没有意义的,因为硝胺经不同机理迅速分解,这极大地提高该化合物的反应速率,进而提高其感度。

如果认为特殊的起爆过程由专有的引发键断裂所控制,那么,分解反应活化能常被认为是该键的离解能。这里至少有两个问题。第一个问题是,键能随分

子是否在固体、在空隙或表面,还是在气相中而不同^[86-88];第二个问题是,在高温高压下,Arrhenius 活化能显著不同于“固有”值,其值正比于活化过程的体积变化^[89]。

虽然“引发键”概念存在各种各样的问题,但其定性描述仍然极为重要,它已明确或含蓄地用于建立一些或许令人惊讶的有效感度相关性。然而,应该谨慎使用,并意识到可能伴随的问题。

1.4.2 分子静电势

已经指出,撞击感度与引发键核间区域的正电荷静电势的关联度相当大,反过来^[53,54],这些静电势与相应键的键能相关(成反比)^[65-68]。我们希望能从更概念性的观点来审视静电势与感度之间的相关性。

由分子的原子核与电子在空间某点 r 处产生的静电势为

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r') dr'}{|r' - r|} \quad (1.11)$$

式中: Z_A 为原子核 A 的电荷,位于 R_A 处; $\rho(r)$ 为分子的电子密度。任何区域 $V(r)$ 的符号取决于原子核正电荷或电子负电荷的贡献是否占优势。

重要的是,强调静电势是真实的物理性质;不应该与原子电荷相混淆,后者没有严格依据,有许多不同方法来定义并给出相当矛盾的结果^[90]。 $V(r)$ 可以通过衍射实验^[91-93]和计算方法确定。静电势为具有基本意义的性质^[90,94,95],可以作为分子性质的基本决定因素^[96]。例如,原子和分子能量可以根据其原子核的静电势来严格表达^[94,97]。

当 $V(r)$ 被用来解释和预测分子的相互作用行为时,它通常计算分子的“表面”,并标记为 $V_s(r)$ 。正如 Bader 所建议的,这里的表面常被视为分子的电子密度 $\rho(r) = 0.001 \text{ au}$ 的等密度轮廓线^[98]。业已表明, $V_s(r)$ 对于分析非共价相互作用是非常有用的^[90,94,99]。事实已证明,依靠非共价相互作用的多种凝聚相物理性质可以被近似解析为某些 $V_s(r)$ 特征的函数,如 $V_s(r)$ 的局域最大正值和最负值($V_{s,\max}$ 和 $V_{s,\min}$)以及其正负平均值和差值等。特别有意义的是,与凝聚相有关的性质可以根据单个(即气相)分子计算值,用经验式来表达。很显然, $V_s(r)$ 通常能令人满意地解释固体、液体和溶液相的分子相互作用。

本章中非常相关的一个例子是晶体密度。含 C、H、N、O 分子和离子固体的密度整体上可以被合理估计,根据 0.001 au 表面所包围的分子和离子体积加上基于分子和离子 $V_s(r)$ 的静电相互作用项^[23,24,100]。

一般地,含 C、H、N、O 炸药的表面静电势明显不同于其他典型的有机分子^[54,90,94]。对于大多数有机物分子, $V_s(r)$ 负数区域,即主要由孤对电子和 π 电